

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11-292918

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-292918

(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 10 月 26 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) October 26 day

(54) 【発明の名称】 オレフィン・極性モノマー共重合体の製造方法

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF CLEFIN * POLAR MONOMER COPOLYMER

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08F 4/80

C08F 4/80

210/00

210/00

218/00

218/00

220/00

220/00

222/00

222/00

【FI】

[FI]

C08F 4/80

C08F 4/80

210/00

210/00

218/00

218/00

220/00

220/00

222/00

222/00

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 2

[Number of Claims] 2

【出願形態】 OL

[Form of Application] OL

【全頁数】 6

[Number of Pages in Document] 6

(21) 【出願番号】 特願平 10-95598

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10-95598

(22) 【出願日】 平成 10 年 (1998) 4 月 8 日

(22) [Application Date] 1998 (1998) April 8 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】000005887

【氏名又は名称】三井化学株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 【発明者】

【氏名】鈴木 靖彦

【住所又は居所】山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】林 哲夫

【住所又は居所】山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
(57) 【要約】

【構成】下記一般式(1)で表されるニッケル錯体化合物、好ましくは当該錯体化合物とイオン化イオン性化合物からなる触媒を用いて、オレフィンと極性モノマーを共重合することを特徴とするオレフィン・極性モノマー共重合体の製造方法。

【化1】



【式中、Xはハロゲン原子を示す。R¹およびR²はそれぞれ同一または異なる、水素原子または炭化水素基を示す。R³およびR⁴はそれぞれ同一または異なる、水素原子または炭化水素基を示す。R⁵は水素原子または炭化水素基を示す。またR¹、R²、R³およびR⁴は、これらの2個以上が相互に連結して環を形成していても良い。】

【効果】オレフィンと極性モノマーの共重合体を効率よく製造することができる。とくに、共重合体中の分岐点となる炭素原子数が、少ない共重合体が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表されるニッケル錯体化合物

[Applicant Code] 000005887

[Name] MITSUI CHEMICALS INC. (DB 69-056-7037)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

(72) [Inventor]

[Name] Suzuki Yasuhiko

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6-Chome 1-2 Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037)

(72) [Inventor]

[Name] Hayashi Tetsuo

(57) [Abstract]

[Constitution] Manufacturing method of olefin * polar monomer copolymer which designates that olefin and polar monomer are copolymerized making use of catalyst which consists of nickel complex compound, the preferably this said complex compound and ionized ionic compound which are displayed with below-mentioned General Formula (1), as feature

[Chemical Formula 1]

[In Formula, as for X as for the. R¹ and R² which shows halogen atom the respective identical or different, hydrogen atom or hydrocarbon group is shown. R³ and R⁴ respective identical or different, shows hydrogen atom or hydrocarbon group. R⁵ shows hydrogen atom or hydrocarbon group. In addition R¹, R², R³ and R⁴, these 2 or more connecting mutually, are good forming ring.]

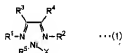
[Effect(s)] Copolymer of olefin and polar monomer can be produced efficiently. Especially, number of carbon atoms which becomes branch point in copolymer is acquired, little copolymer.

[Claim(s)]

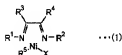
[Claim 1] Manufacturing method of olefin * polar monomer co

物からなる触媒を用いて、オレフィンと極性モノマーを共重合することを特徴とするオレフィン・極性モノマー共重合体の製造方法。

[411]



【化2】



【式中、Xはハロゲン原子を示す。R¹およびR²はそれぞれ同一または異なり、水素原子または炭化水素基を示す。R³およびR⁴はそれぞれ同一または異なり、水素原子または炭化水素基を示す。R⁵は水素原子または炭化水素基を示す。またR¹、R²、R³およびR⁴は、これらの2個以上が相互に連結して環を形成していても良い。】

【0004】本発明の方法で共重合するオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~20のα-オレフィンが挙げられる。これらのオレフィンは一種単独で使用することもできるし、二種以上を併用することもできる。全モノマー中にしめるオレフィンの割合は0.5~99.5モル%、好ましくは1~99モル%であるのが望ましい。

【0005】本発明の方法で共重合する極性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等のα,β-不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等のα,β-不飽和カルボン酸エステル；マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体などが挙げられる。

【0006】これらの極性モノマーは一種単独で使用する

[Chemical Formula 2]

[In Formula, X shows halogen atom. R¹ and R² respective identical or different, shows hydrogen atom or hydrocarbon group. R³ and R⁴ respective identical or different, shows hydrogen atom or hydrocarbon group. R⁵ shows hydrogen atom or hydrocarbon group. In addition R¹, R² and R³ and R⁴, these 2 or more connecting mutually, are good forming ring.]

[0004] You can list ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, the 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, the 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicosene, 3-methyl-1-butene and 4-methyl-1-pentene or other carbon number 2 to 20-olefin as olefin which is copolymerized with method of this invention. These olefin also and, can also be able use with one kind alone jointly use the 2 kinds or more. As for ratio of olefin which is closed in total monomer it is desirable to be a 0.5 to 99.5 mole % and a preferably 1 to 99 mole %.

[0005] Is copolymerized with method of this invention as polar monomer which, acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, maleic anhydride, itaconic acid, bicyclo (2,2,1)-5-heptene-2,3-dicarboxylic acid or other, α-unsaturated carboxylic acid, and its sodium, potassium, lithium, zinc, magnesium, the calcium or other metal salt; methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, the t-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, the n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate or other, α-unsaturated carboxylic acid ester; maleic acid, itaconic acid, maleic anhydride or other unsaturated dicarboxylic acid and its acid anhydride; vinyl acetate, you can list the vinyl propionate, vinyl caproate, vinyl caprate, vinyl laurate, vinyl stearate, vinyl trifluoroacetate or other vinyl esters; glycidyl acrylate, the glycidyl methacrylate and itaconic acid monoglycidyl ester or other unsaturated glycidyl group-containing monomer etc.

[0006] These polar monomer also and, can also be able use with

ることもできるし、二種以上を併用することもできる。
全モノマー中に占める極性モノマーの割合は0.5~99.5モル%、好ましくは1~99モル%であるのが望ましい。

【0007】本発明では前期オレフィンおよび極性モノマーに加えて、共重合可能な他のモノマー、例えばブタジエン、1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の共役または非共役ジエン；シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン等の環状オレフィンなどを共重合することもできる。これらの他のモノマーは一種単独で使用することもできるし、二種以上を併用することもできる。全モノマー中に占める極性モノマーの割合は80モル%以下、好ましくは70モル%以下である。

【0008】本発明の製造方法により得られるオレフィン・極性モノマー共重合体の具体例としては、 α -オレフィン・アクリル酸共重合体、 α -オレフィン・アクリル酸メチル共重合体、 α -オレフィン・アクリル酸イソプロピル共重合体、 α -オレフィン・アクリル酸n-ブチル共重合体、 α -オレフィン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、 α -オレフィン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、 α -オレフィン・メタクリル酸共重合体、 α -オレフィン・メタクリル酸メチル共重合体、 α -オレフィン・メタクリル酸イソプロピル共重合体、 α -オレフィン・メタクリル酸n-ブチル共重合体、 α -オレフィン・メタクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、 α -オレフィン・酢酸ビニル共重合体、 α -オレフィン・プロピオン酸ビニル共重合体、 α -オレフィン・アクリル酸エチル・無水マレイン酸共重合体、 α -オレフィン・アクリル酸エチル・メタクリル酸グリシジル共重合体、 α -オレフィン・酢酸ビニル・メタクリル酸グリシジル共重合体、 α -オレフィン・メタクリル酸グリシジル共重合体などが挙げられる。

【0009】本発明の製造方法により得られるオレフィン・極性モノマー共重合体はポリマー中に、分岐点となる炭素原子数が、1000炭素数あたり、0~20の範囲にあるものが好ましい。

【0010】本発明で触媒成分として用いるニッケル錯体化合物は初期一般式(1)で表される。

【0011】一般式(1)において、R¹, R², R³, R⁴で示される原子または基の具体的なものとしては、水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1~20の直鎖もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基；フェニル基

one kind alone jointly use the 2 kinds or more. As for ratio of polar monomer which is occupied in total monomer it is desirable to be a 0.5 to 99.5 mole % and a preferably 1 to 99 mole %.

【0007】With this invention copolymerizable other monomer, it is possible also in addition to prephase olefin and polar monomer, to copolymerize for example butadiene, 1,4-hexadiene, the 7-methyl-1,6-octadiene, 1,8-nonadiene, 1,9-decadiene or other conjugated or unconjugated diene; cyclopropene, cyclobutene, cyclopentene, norbornadiene and the dicyclopentadiene or other cycloolefin etc. These other monomer also and, can also be able use with one kind alone jointly use 2 kinds or more. Ratio of polar monomer which is closed in total monomer is 80 mole % or less and the preferably 70 mole % or less.

【0008】You can list -olefin * acrylic acid copolymer, -olefin * methyl acrylate copolymer, -olefin * isopropyl acrylate copolymer, -olefin * n-butyl acrylate copolymer, -olefin * isobutyl acrylate copolymer, the -olefin * 2-ethylhexyl acrylate copolymer, -olefin * methacrylic acid copolymer, -olefin * methacrylic acid copolymer, -olefin * methyl methacrylate copolymer, -olefin * isopropyl methacrylate copolymer, -olefin * n-butyl methacrylate copolymer, the -olefin * isobutyl methacrylate copolymer, -olefin * methacrylic acid 2-ethylhexyl copolymer, -olefin * vinyl acetate copolymer, -olefin * vinyl propionate copolymer, -olefin * ethyl acrylate * maleic anhydride copolymer, -olefin * ethyl acrylate * glycidyl methacrylate copolymer, the -olefin * vinyl acetate * glycidyl methacrylate copolymer and -olefin * glycidyl methacrylate copolymer etc as embodiment of olefin * polar monomer copolymer which is acquired by the manufacturing method of this invention.

【0009】As for olefin * polar monomer copolymer which is acquired by manufacturing method of this invention in the polymer, number of carbon atoms which becomes branch point, per 1000 carbon number, those which is range of 0 to 20 is desirable

【0010】With this invention nickel complex compound which it uses as catalyst component is displayed with the prephase General Formula (1).

【0011】Making exemplary ones of atom or group which is shown with R¹, R², R³, R⁴ in the General Formula (1), methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, the isobutyl group, s-butyl group, t-butyl group, pentyl group and 1 to 5 aryl group etc which it substitutes you can list to these aryl group of saturated or unsaturated alkyl

、ナフテル基等の炭素数6~20のアリール基；これらのアリール基にメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の置換基が1~5個置換したアリール基などが挙げられる。R1とR2は同一であっても異なってもよい。

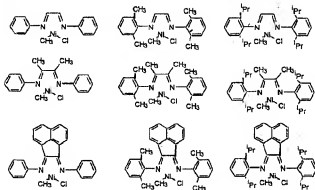
【0012】また一般式(1)におけるR1、R2、R3、R4は2個以上、好ましくは隣接する基が相互に連結して環を形成していてもよい。

【0013】一般式(1)においてR5で示される原子または基の具体的なものとしては水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、アリール基等の炭素数1~20の直鎖もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基；フェニル基、メシチル基等の炭素数6~9のアリール基などが挙げられる。

【0014】一般式(1)においてXで示される原子の具体的なものとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0015】一般式(1)で表されるニッケル錯体化合物の具体的なものとしては次の化合物群が挙げられる。

【化3】



group; phenyl group, naphthyl group or other carbon number 6 to 20 aryl group; of the hydrogen atom; methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, the s-butyl group, t-butyl group, pentyl group and hexyl group or other carbon number 1 to 20 straight or branched hexyl group or other substituent. R1 and R2 may be being same, differing.

[0012] In addition, R1, R2, R3 and R4 in the General Formula (1) 2 or more and preferably adjacent group connecting mutually, may form ring.

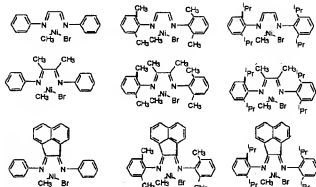
[0013] Concrete ones of atom or group which is shown with R5 in General Formula (1) doing, you can list saturated or unsaturated alkyl group; phenyl group and mesityl group or other carbon number 6 to 9 aryl group etc of hydrogen atom; methyl group, the ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, s-butyl group, the t-butyl group, pentyl group, hexyl group and allyl group or other carbon number 1 to 20 straight or branched.

[0014] Concrete ones of atom which is shown with X in General Formula (1) doing, you can list fluorine, chlorine, bromine and iodine.

[0015] Exemplary ones of nickel complex compound which is displayed with General Formula (1) doing, you can list following group of compounds.

[Chemical Formula 3]

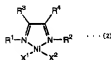
【化4】



【0016】一般式(1)で表されるニッケル錯体化合物は、下記一般式(2)で表されるニッケル錯体化合物を原料として、グリニャール試薬、アルキルリチウム、アルキル亜鉛、アルキルアルミニウム等のアルキル金属化合物と反応させる方法、または下記一般式(2)で表されるニッケル錯体化合物を原料として、グリニャール試薬、アルキルリチウム、アルキル亜鉛、アルキルアルミニウム等のアルキル金属化合物と反応させた後にフッ化水素、塩酸、塩化水素、塩化臭素、臭化水素酸等のハロゲン化水素と反応させる方法により合成することができる。

【0017】

【化5】



【式中、X1、X2はそれぞれ同一または異なり、ハロゲン原子を示す。R1およびR2はそれぞれ同一または異なり、水素原子または炭化水素基を示す。R3およびR4はそれぞれ同一または異なり、水素原子または炭化水素基を示す。R5は水素原子または炭化水素基を示す。またR1、R2、R3およびR4は、これらの2個以上が相互に連結して環を形成していても良い。】

【Chemical Formula 4】

【0016】 As for nickel complex compound which is displayed with General Formula (1), method of reacting with Grignard reagent, alkyl lithium, alkyl zinc and alkyl aluminum or other alkyl metal compound with the nickel complex compound which is displayed with below-mentioned General Formula (2) as starting material. Or it can synthesize with method which reacts with hydrogen fluoride, the hydrochloric acid, hydrogen chloride, bromine chloride and hydrobromic acid or other hydrogen halide after Grignard reagent, alkyl lithium, the alkyl zinc, alkyl aluminum or other alkyl metal compound and reaction with nickel complex compound which is displayed with below-mentioned General Formula (2) as starting material.

【0017】

【Chemical Formula 5】

【In Formula, X1, X2 respective identical or different, shows halogen atom. R1 and R2 respective identical or different, shows hydrogen atom or hydrocarbon group. R3 and R4 respective identical or different, shows hydrogen atom or hydrocarbon group. R5 shows hydrogen atom or hydrocarbon group. In addition R1, R2 and R3 and R4, these 2 or more connecting mutually, are good forming ring.】

【0018】本発明で用いるイオン化イオン性化合物としては、イオン性化合物、ボラン化合物、カルボラン化合物などを示すことができる。中でも、アニオン化合物の金属塩が好適に用いられる。

【0019】イオン化イオン性化合物に用いられるアニオン化合物としては、酢酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸、トリフラート、メタンスルホネート等のスルホン酸、テトラフルオロボレート、テトラフェニルボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート等の有機化合物が挙げられる。また、このようなイオン性化合物が得られる他の例には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロ)ボロン、トリス(オートリル)ボロン、トリス(オートリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどがある。さらに他の例には、N, N-ジアルキルアニリニウム塩、例えば、N, N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボロンなどがある。

【0020】イオン化イオン性化合物に用いられる金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、銀等が好適例として挙げられる。

【0021】イオン化イオン性化合物の具体的なものとしては、銀トリフラート、ナトリウムテトラフルオロボレート、ナトリウムテトラフェニルボレート、ナトリウムテトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0022】本反応では一般式(1)で示されるニッケル錯体化合物とイオン化イオン性化合物を接触させることによって得られる触媒によってオレフィンと極性モノマーを共重合することが特に好ましい。

【0023】共重合の反応条件としては、温度を-100~100℃、時間を10~1440分、圧力を常圧~30 MPaとすることが好ましい。

【0024】共重合で使用する反応媒体としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルオイル、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素：クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン炭化水素等が挙げられる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、上記のニッケル錯体化合物からなる触媒、当該触媒とイオン化イオン性化合物から得られる触媒を用いることによってオレフィンと極性モノマーの共重合体を効率よく製造することができる。

【0018】It is possible to illustrate ionic compound, borane compound and carborane compound etc as the ionized ionic compound which is used with this invention. It can be used for ionic salt of anionization compound even among them.

【0019】You can list acetic acid, trifluoroacetic acid or other carboxylic acid, triflate, methane sulfonate or other sulfonic acid, tetrafluoroborate, the tetraphenylborate, tetrakis(pentafluorophenyl) borate and tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl) borate or other borated compound as anionization compound which is used for the ionized ionic compound. In addition, there is a trifluoro boron, a triphenyl boron, a tris(4-fluorophenyl) boron, a tris(3,5-difluorophenyl) boron, a tris(penta fluoro) boron, a tris(p-tolyl) boron, a tris(o-tolyl) boron and a tris(3,5-dimethylphenyl) boron etc as other example where this kind of ionic compound is acquired. Furthermore, there is a N, N-dialkyl anilinium salt and a for example N,N-dimethyl anilinium tetra(phenyl) boron etc as other example.

【0020】As metal which is used for ionized ionic compound, lithium, sodium, the potassium, magnesium and silver etc it is listed as ideal example.

【0021】Making exemplary ones of ionized ionic compound, you can list silver triflate, sodium tetrafluoroborate, the sodium tetraphenylborate and sodium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl) borate etc.

【0022】Especially it is desirable to copolymerize olefin and polar monomer with catalyst which is acquired with this reaction nickel complex compound and the ionized ionic compound which are shown with General Formula (1) by contacting.

【0023】As reaction condition of copolymerization, temperature -100 to 100 °C, time it is desirable to designate 10 to 1440 min and pressure as ambient pressure to 30 MPa.

【0024】You can list hexane, heptane, octane, cyclohexane, mineral oil, the toluene, xylene or other inert hydrocarbon; chloroform, dichloromethane, dichloroethane and chlorobenzene or other halogenated hydrocarbon etc as the reaction medium which is used with copolymerization.

【0025】

【Effects of the Invention】Copolymer of olefin and polar monomer can be produced efficiently according to this invention, by using catalyst which is acquired from the catalyst, this said catalyst and ionized ionic compound which consist of above-

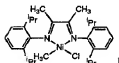
[0026]

[発明の実施の形態] 以下に本発明の実施例を説明する

実施例1

[化合物Iの合成]

[化6]



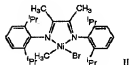
アルゴン雰囲気下、磁気攪拌子を備えた100ミリリットル (mL) のフラスコにジブromo[ジ(2,6-イソプロピルフェニルイミン)]ニッケル(II) 4.2g、ジエチルエーテル150ミリリットル (mL) を加え、-78°Cで攪拌を行った。これに、ジメチルマグネシウム0.65 gをジエチルエーテル30ミリリットル (mL) に溶解させた溶液を-78°Cで滴下した。そのまま同温度で二時間攪拌を続けた後、全体を-78°Cで過した。濾液-78°Cで攪拌させながら、塩化水素の0.25 Mジエチルエーテル溶液を13.5ミリリットル (mL) 滴下し、そのまま2時間同温度で攪拌を続けた。全体を-78°Cで過した後、濾液の溶媒を除去し、濃黄色結晶1.6 gを得た。

FD-MS: 484 (M⁺, 20%), 486 (M⁺+2, 8%)

実施例2

[化合物IIの合成]

[化7]



アルゴン雰囲気下、磁気攪拌子を備えた100ミリリットル (mL) のフラスコにジブromo[ジ(2,6-イソプロピルフェニルイミン)]ニッケル(II) 4.2g、テトラヒドロフラン500ミリリットル (mL) を加え、十分溶解させた。これにメチルマグネシウムブロミドのジエチルエーテル溶液 (3.0 M) を30ミリリットル (mL) -78°Cで滴下

mentioned nickel complex compound.

[0026]

[Embodiment of Invention] Working Example of this invention is explained below.

Working Example 1

[Synthesis of compound I]

[Chemical Formula 6]

Under argon atmosphere, in flask of 100 ml (mL) which has magnetic stirrer stagnated with -78 °C including dibromo [diacetyl-bis (2,6- isopropyl phenyl imine)] nickel (II) 4.2g, diethyl ether 150 ml (mL). In this, solution which melts dimethyl magnesium 0.65 g in diethyl ether 30 ml (mL) was dripped with the -78 °C. After that way continuing two hours churning with same temperature, entirely was filtered with -78 °C. While agitating with filtrate-78 °C, 13.5 ml (mL) it dripped 0.25 M diethyl ether solution of the hydrogen chloride, continued churning that way with 2 hours same temperature. After filtering entirely with -78 °C, solvent of filtrate was removed, deep blue crystal 1.6 g was acquired.

FD- MS : 484 (M⁺, 20%), 486 (M⁺+2, 8%)

Working Example 2

[Synthesis of compound II]

[Chemical Formula 7]

Under argon atmosphere, fully it melted in flask of 100 ml (mL) which has magnetic stirrer including dibromo [diacetyl-bis (2,6 isopropyl phenyl imine)] nickel (II) 4.2g and tetrahydrofuran 500 ml (mL). In this diethyl ether solution (3.0 M) of methyl magnesium bromide was dripped with 30 ml (mL)-78 °C. After that way continuing two hours churning with same temperature,

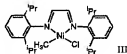
した。そのまま同温度で二時間攪拌を続けた後、全体を-78℃で凍結した。濾液の溶媒を溜めし、藍青色結晶2.6gを得た。

FD-MS: 556 (M⁺, 30%), 558(M⁺+2, 32%)

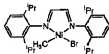
実施例3, 4

[化合物III, IVの合成] 化合物IIIは化合物Iに、化合物IVは化合物IIにそれぞれ準じて合成した

[化8]



III



IV

化合物III, FD-MS: 484 (M⁺, 22%), 486(M⁺+2, 17%)

化合物IV, FD-MS: 528 (M⁺, 31%), 530(M⁺+2, 35%)

実施例5

[エチレン・アクリル酸メチルの共重合] 磁気攪拌子を入れた200ミリリットル (mL) の容器をアルゴン置換した後、化合物II、100マイクロモル (μmol) を入れ、全体を-78℃に冷却した後、容器内をエチレンで置換した。温度を-78℃に保ちながら乾燥ジクロロメタン70ミリリットル (mL) を加え、同温度で30分攪拌した。これにナトリウムテトラキス(3,5-ビストリフルオロメチル)ボレート (3.3 M) を30ミリリットル (mL) -78℃で加えた。同温度で10分攪拌した後、アクリル酸メチル1.0ミリリットル (mL) を加え、25℃まで昇温した後、エチレンを供給しながら同温度で24時間攪拌を続けた。メタノール100ミリリットル (mL) を加え、生じた重合物を濾過し、アセトン洗浄し、697 mgの共重合物を得た。実施例6-15ニッケル錯体化合物、イオン化イオン性化合物、反応温度、時間、溶媒、アクリル酸メチル濃度を変えて、実施例5と同様に共重合反応を行った。結果を表1表に示す。ただし、表中の *1 *2は下記によった。

*1: ポリエチレン換算率

*2: ¹³CNMR分析により、ポリマー分岐比: 6(炭素原子/1000炭素原子)であった。

entirely was filtered with -78 °C. solvent of filtrate was removed, deep blue crystal 2.6g was acquired.

FD-MS: 556 (M⁺, 30%), 558(M⁺+2, 32%)

Working Example 3, 4

[Synthesis of compound III, IV] Compound III in compound I, corresponding to compound II respectively, synthesized compound IV.

[Chemical Formula 8]

Compound III, FD-MS: 484 (M⁺, 22%), 486(M⁺+2, 17%)

Compound IV, FD-MS: 528 (M⁺, 31%), 530(M⁺+2, 35%)

Working Example 5

Argon substitution after doing container of 200 ml (ml) which as [Copolymerization of ethylene * methyl acrylate] magnetic stirrer, you inserted compound II and 100 micromole (mol), after cooling entirely in the -78 °C, you substituted inside container with ethylene. While maintaining temperature at -78 °C, with same temperature 30 min after agitating, in this it added dichloromethane solution (3.3 M) of sodium tetrakis (3,5-bis trifluoromethyl) borate with the 30 ml (ml) -78 °C including dry dichloromethane 70 ml (ml). While temperature rise after doing, supplying ethylene to 25 °C, the 10 min after agitating, including methyl acrylate 1.0 ml (ml) with same temperature, it continued 24 hours churning with same temperature. Including methanol 100 ml (ml), it filtered polymer which it occurs, acetone washing, acquired copolymer of 697 mg. Working Example 6-15 nickel complex compound, ionized ionic compound and reaction temperature, time, changing solvent and the methyl acrylate concentration, it did copolymerization reaction in same way as Working Example 5. result is shown in Table 1. However, *1 *2 of in the table depended on description below.

*1: Polyethylene conversion

*2: With ¹³C-nmr, it was a polymer branch < 6(carbon atom/1000 carbon atom).

第 1 表

ニッケル 錯体化合 物	イオン化 イオン性 化合物	反応温度 (°C). 時間(h)	溶媒	アクリル 酸メチル 濃度(%)	活性 (g- 共重合物 /mmol- h)	共重合物特性		
						η_{sp}	η_{sp}/η_0	アクリル 酸メチル 含有率 (mol%) ^c
化合物 II	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CF}_3)_2$	25, 24	CH_2Cl_2	1.0	0.08	9.81×10^{-4}	3.86	0.1
化合物 II	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CF}_3)_2$	-30, 7.5	CH_2Cl_2	1.0	0.77	3.42×10^{-5}	3.87	0.1
化合物 II	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CF}_3)_2$	-30, 7.5	CH_2Cl_2	2.0	0.77	2.57×10^{-5}	3.86	0.2
化合物 IV	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CF}_3)_2$	25, 24	CH_2Cl_2	1.0	0.08	4.18×10^{-4}	2.85	0.1
化合物 IV	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CF}_3)_2$	-30, 7.5	CH_2Cl_2	1.0	0.45	7.94×10^{-4}	3.87	0.1
化合物 II	NiPh_2	-30, 7.5	CH_2Cl_2	1.0	0.09	3.97×10^{-4}	5.78	0.1
化合物 I	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CF}_3)_2$	-30, 7.5	CH_2Cl_2	1.0	0.08	4.18×10^{-4}	2.85	0.1
化合物 III	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CF}_3)_2$	25, 24	トルエ ン	1.0	0.04	9.43×10^{-3}	3.09	0.9
化合物 III	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CF}_3)_2$	25, 68	トルエ ン	1.0	0.04	5.63×10^{-3}	2.17	0.9